第 36 卷 第 3 期
2016年 6 月
中国腐蚀与防护学报
Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection
Vol.36 No.3
Jun. 2016

纳米ZnS增强聚苯胺复合涂层的性能研究

钱 超[1,2] 云 虹[1] 张志国[1] 徐群杰[1]

1. 上海电力学院 环境与化学工程学院 上海 200090;
2. 上海电力学院 上海市电力材料防护与新材料重点实验室 上海 200090

摘要: 采用水热法制备纳米ZnS,与化学氧化法制备的聚苯胺 (PANI) 按不同比例混合,制得纳米ZnS改性PANI复合物,将其涂覆于Q235碳钢表面制备复合涂层。采用SEM,AFM,XRD和FTIR表征纳米ZnS改性PANI复合涂层的表面形貌和结构,利用动电位极化和EIS研究复合涂层浸泡在3.5% (质量分数) NaCl溶液中的腐蚀电化学行为。结果表明,纳米ZnS改性PANI复合涂层中ZnS和PANI二者均匀分散,显著提高其耐蚀性能。当ZnS和PANI的质量比为1∶1时,性能最优,在3.5%NaCl溶液中浸泡7 d,复合涂层的保护效率高达99.9%;浸泡30 d后复合涂层的表面形貌发生变化,仍为致密的保护膜,对基底材料具有较好的保护作用,使其免受溶液离子的侵蚀。

关键词:聚苯胺,纳米ZnS,分散,腐蚀防护
中图分类号:TG174 **文献标识码**:A **文章编号**:1005-4537(2016)03-0273-08

Anticorrosive Performance of Nano ZnS Reinforced Polyaniline Coatings on Q235 Carbon Steel

QIAN Chao[1,2], YUN Hong[1], ZHANG Zhiguo[1], XU Qunjie[1]

1. College of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China;
2. Shanghai Key Laboratory of Materials Protection and Advanced Materials in Electric Power, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China

Abstract: Nano-ZnS was prepared by hydrothermal method and polyaniline was prepared by chemical oxidation respectively, which then were blended to prepare a series composite materials of polyaniline modified by nano-ZnS. Finally the relevant composite coatings were applied on Q235 carbon steel. The acquired composite materials and coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The electrochemical corrosion performance of the composite coatings in 3.5% (mass fraction) NaCl solution was investigated by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance. The results showed that the nano-ZnS was uniformly dispersed in the polyaniline matrix and therewith the anticorrosive performance of the coatings was improved significantly. Among others the coating with 50% (mass fraction) ZnS exhibited the best anticorrosive performance with a protection efficiency 99.9% after immersion in 3.5%NaCl solution for 7 d. Besides, after immersion for 30 d, the coating surface morphology changed obserious-

定稿日期:2015-09-24
基金项目:国家自然科学基金项目(21003089),上海市教委科创项目 (13YZ103) 和上海市科学技术委员会项目(14DZ2261000)资助
作者简介:钱超,女,1990年生,硕士生
通讯作者:云虹,E-mail:yunhong@shiep.edu.cn,研究方向为材料腐蚀与防护
DOI:10.11902/1005.4537.2015.137

ly, but the coating is still dense and could provide good protectiveness for the substrate material even up to 30 d.

Key words: polyaniline, nano-ZnS, disperse, corrosion protection

1 前言

导电聚合物聚苯胺 (PANI) 因环境稳定性好和合成简单被广泛用于防腐领域。研究[1]表明，PANI对金属的防护主要是在金属表面形成钝化膜，阻隔腐蚀介质对金属的浸透，但单一的PANI不易分散，成膜性差、耐久性差，附着力欠缺，为了拓展PANI在腐蚀领域的应用，探索具有高耐久性和稳定性的PANI有机涂层成为研究热点。PANI与TiO_2[2]，石墨[3]，蒙脱石[4]和纳米粘土[5] (层状硅酸盐) 等无机纳米粒子复合改性后，可发挥两者的协同作用，不仅能提高PANI的分散性，而且能增强复合涂层的屏蔽作用、附着力和性能稳定性。也有研究者[6-8]采用Zn粉和无机锌盐改性PANI，改性后PANI涂层的防腐性能得到显著改善。ZnS是一种化学稳定性好的n型半导体材料，易分散，不易团聚，具有优异的光、电及催化性能，被广泛用于气相和紫外发光传感方面。热塑塑料和阻燃剂等加入纳米ZnS，可使材料的性能更优越。ZnS/PANI复合材料已被用于染料敏化太阳能电池方面[9]，有研究[10]指出ZnS增强PANI复合材料在光敏传感器中的重复性和稳定性，而将此复合材料应用于金属腐蚀防护领域的研究少有报道。

本文选用价廉的醋酸锌为起始原料，采用工艺简单的水热法合成纳米ZnS。将水热法制备的纳米ZnS与化学氧化法制备的PANI按不同比例混合，制得纳米ZnS改性PANI复合材料，以环氧树脂为成膜物质，将其涂覆于Q235碳钢表面。利用动电位极化和电化学阻抗研究纳米ZnS改性PANI复合膜浸泡在3.5% (质量分数) NaCl溶液中的腐蚀电化学行为，探讨纳米ZnS增强复合材料性能的机制。

2 实验方法

2.1 实验材料

实验药品苯胺 (An)、过硫酸铵 (APS)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、醋酸锌、硫代乙酰胺 (TAA)、正丁醇、硫酸、乙醇、乙酸乙酯、邻苯二甲酸二丁酯均为分析纯 (国药集团化学试剂有限公司)；环氧树脂 (E-44) 和T31固化剂来自南通星辰合成材料有限公司。实验材料为Q235碳钢，其化学成分 (质量分数，%) 为：S 0.01，C 0.18，P 0.02，Si 0.25，Cu 0.01，Cr 0.01，Mn 0.5，Ni 0.01，Al 0.02，Fe 余量。

2.2 实验步骤

将一定比例的硫代乙酰胺和醋酸锌溶于37.5 mL乙醇中，磁力搅拌30 min，置入50 mL水热釜中，于120 ℃的恒温烘箱中反应8 h，沉淀洗涤干燥得到纳米ZnS。将一定量的苯胺加入1 mol/L的硫酸中，磁力搅拌2 h，再将0.05 mol/L过硫酸铵 (APS) 溶液逐滴加入该混合溶液中 (苯胺和硫酸及APS的物质的量之比为5∶5∶4)，冰水浴条件下继续搅拌6 h，陈化12 h，将反应液真空抽滤，所得的产物于60 ℃下干燥14 h，制得PANI。将纳米ZnS和上述制得的PANI按不同比例混合后加入到30 mL NMP中 (ZnS在混合物中的质量分数分别为50%，33%和25%)，磁力搅拌5 h，混合溶液于75 ℃下干燥14 h，得到不同比例的纳米ZnS改性PANI复合材料。所得复合材料按ZnS在混合物中的不同含量分别记为50%-ZnS/PANI，33%-ZnS/PANI和25%-ZnS/PANI。

将Q235碳钢电极进行预处理，其电极工作面积为1 cm×1 cm。称取0.25 g纳米ZnS改性PANI复合材料置于4 mL NMP和正丁醇的混合溶液中，超声1 h后，加入5 g环氧树脂 (E-44)，继续超声30 min，加入1.5 g T31固化剂和0.48 mL邻苯二甲酸二丁酯及0.56 mL乙酸乙酯，最后超声分散10 min，得到混合均匀的纳米ZnS改性PANI复合涂料。运用涂覆法在Q235碳钢电极表面制备纳米ZnS改性PANI复合涂层，待涂层表面均匀且无气泡后，放入烘箱中于60 ℃烘干24 h备用，涂层厚度为 (40±5) μm。为做对比，按上述相同步骤制备未添加纳米ZnS的PANI涂层。

2.3 测试与表征

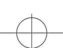
将涂有不同涂层的电极浸泡在3.5%NaCl溶液中，采用三电极体系，以饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极，Pt电极为辅助电极，用CHI660E电化学工作站进行电化学测试。极化曲线测试扫描速率为1 mV/s，电化学阻抗谱测试频率为10^{-2}~10^5 Hz，振幅20 mV。

利用X射线衍射仪 (XRD，D8-Advance) 和Fourier红外吸收光谱 (FTIR-8400S) 分析样品的表面结构，采用扫描电镜 (SEM，SU-1500) 和原子力显微镜 (AFM，Agilent5500) 表征样品的表面形貌。

3 结果与讨论

3.1 材料的组成及形貌分析

图1为纳米ZnS，PANI和不同ZnS含量纳米ZnS/PANI复合材料的XRD谱。纳米ZnS样品的XRD谱显示它的3个最强峰与JCPDC卡 (No.050566) 上的28.56°，47.51°和56.29°基本一致，



分别对应ZnS立方闪锌矿结构的(111),(220)和(311)晶面,且衍射峰尖锐,说明样品晶型完整,纯度较高。图1e中PANI的XRD谱中可见19.3°和25.7°两个主要Bragg峰,峰形呈鼓包状表明结晶度低,这是由于PANI链上苯环和醌环重复相连[11]。纳米ZnS/PANI复合材料的XRD谱显示出了ZnS的特征衍射峰,随着纳米ZnS在复合材料中含量的减小,特征衍射峰强度逐渐减小,并且不同ZnS含量的纳米ZnS/PANI复合材料中PANI的Bragg峰位置未改变,但强度变小。可见ZnS和PANI的相互作用,促进两者相互分散,这也进一步证实复合材料中含有ZnS。

图2为纳米ZnS,PANI和不同ZnS含量的纳米ZnS/PANI复合材料的FTIR谱。可以看出,纳米ZnS在645 cm^{-1}附近对应Zn—S键特征振动吸收峰;在1010 cm^{-1}附近对应S—O的伸缩振动吸收峰;在1614 cm^{-1}附近对应H_2O的变形振动吸收峰;在3382 cm^{-1}附近对应—OH基团吸收峰,这表明纳米ZnS吸附空气中的水,逐渐被氧化。由图看出,PANI在592和694 cm^{-1}附近分别对应芳环C—C和C—H的伸缩振动吸收峰;830和1130 cm^{-1}附近分别对应苯环和醌环C—H的弯曲振动吸收峰;1146 cm^{-1}附近对应掺杂硫酸的特征吸收峰;1497和1560 cm^{-1}附近分别对应苯环和醌环C=C伸缩振动吸收峰,即PANI的特征峰;3450 cm^{-1}附近对应苯环相连N—H伸缩振动吸收峰。上述FTIR结果与文献[12]报道基本一致。

不同ZnS含量的纳米ZnS/PANI复合材料的特征峰基本一致,且与PANI的特征峰基本相似,相较于PANI发生了部分位移,如1560 cm^{-1}位移到1584 cm^{-1},1290 cm^{-1}位移到1297 cm^{-1},吸收峰变宽变强,可能是PANI中含氮基团与S^{2-}相互吸引,导致ZnS颗粒接近氮基团,引起导电PANI核和不导电ZnS核相互作用。

图3a为合成纳米ZnS的AFM像。由图可见,纳米ZnS大小均匀,分散性较好,利用AFM工作站的测试分析软件对其颗粒尺寸进行统计,结果见图3b,纳米ZnS颗粒尺寸集中在4~5 nm。

图4a和b分别为PANI和50%-ZnS/PANI的SEM像;图4c和d分别为在3.5%NaCl溶液中浸泡30 d后PANI和50%-ZnS/PANI复合涂层的SEM像。比较发现,加入粒径较小的纳米ZnS能有效减少PANI的团聚,使得复合材料颗粒分散均匀,呈现纤维网状交联。由此证明纳米ZnS的加入不是简单的混合,而能够使复合材料更均匀致密。浸泡30 d后,PANI涂层表面变得疏松多孔,促进电解质扩散和腐蚀性离子运动;而50%-ZnS/PANI复合涂层,随着浸泡时间的增加,复合涂层表面仍为致密的保护膜,从而有效减少水分子及腐蚀性离子穿过涂层进入到碳钢表面。由此可见,纳米ZnS的加入利于PANI的均匀分散,增强了复合涂层对碳钢基底的粘附力,能够有效提高物理屏蔽作用。且当PANI均

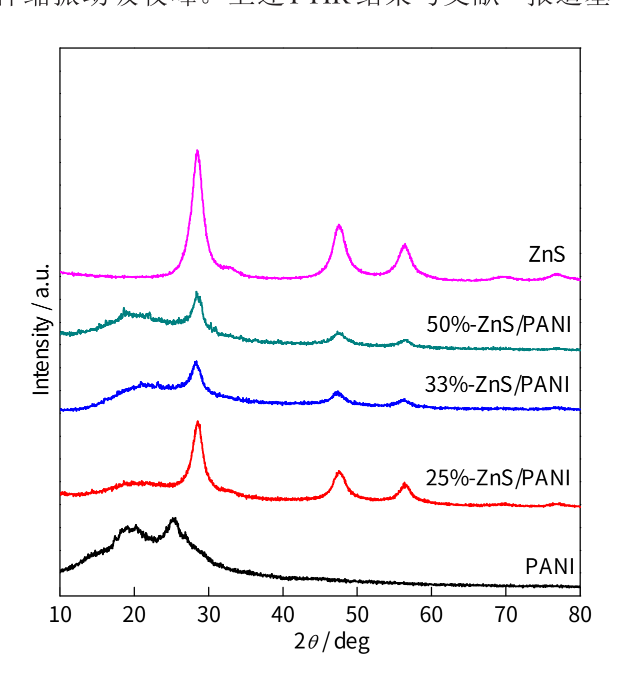


图1 纳米ZnS,PANI和纳米ZnS/PANI复合材料的XRD谱

Fig.1 XRD patterns of nano ZnS, PANI and ZnS/PANI composites

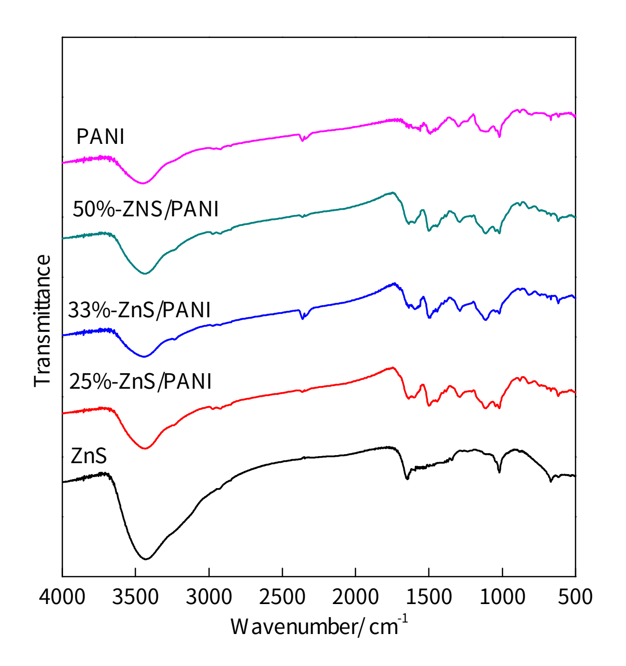
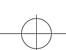


图2 纳米ZnS,PANI和纳米ZnS/PANI复合材料的FT-IR谱

Fig.2 FTIR patterns of nano ZnS, PANI and ZnS/PANI composites



匀分散在复合材料中时，能促进碳钢表面形成钝化层[13−15]。

3.2 电化学测试

图5a所示为Q235碳钢和涂覆不同涂层的Q235

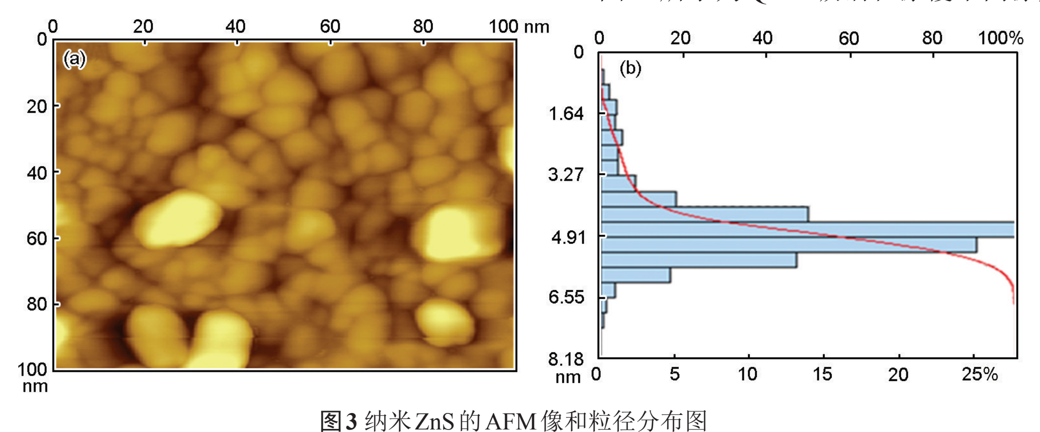


图3 纳米ZnS的AFM像和粒径分布图

Fig.3 AFM image and diameter distribution of nano ZnS particles

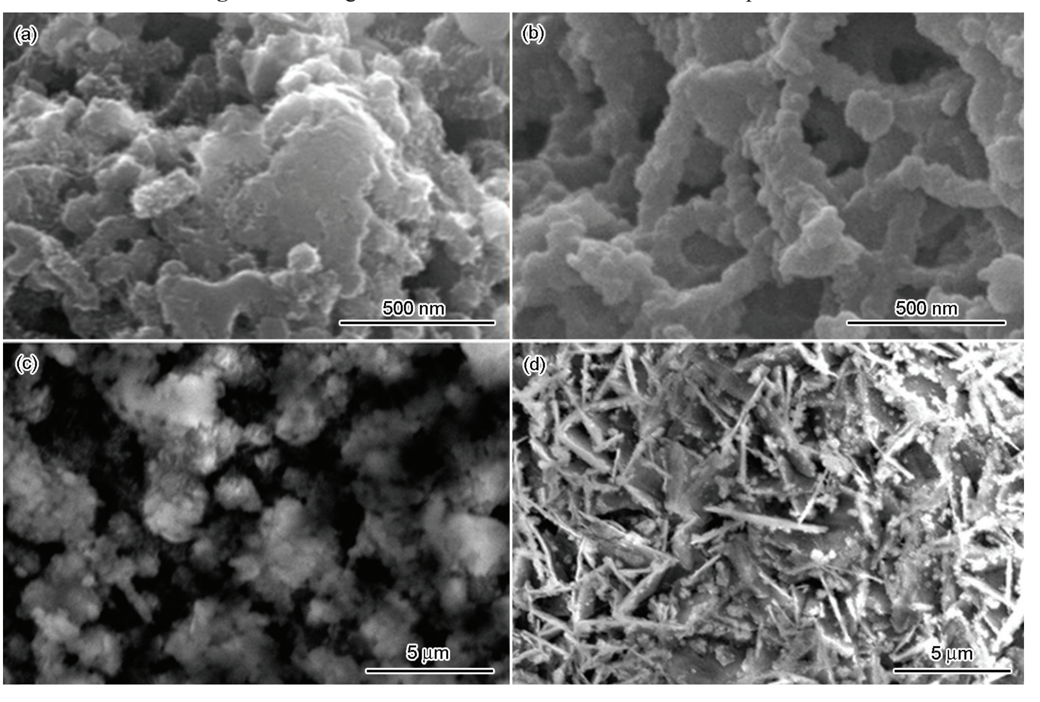


图4 PANI及50%-ZnS/PANI在3.5%NaCl溶液中浸泡30 d前后的SEM像

Fig.4 SEM images of PANI (a, c) and 50%-ZnS/PANI (b, d) before (a, b) and after (c, d) immersion in 3.5%NaCl solution for 30 d

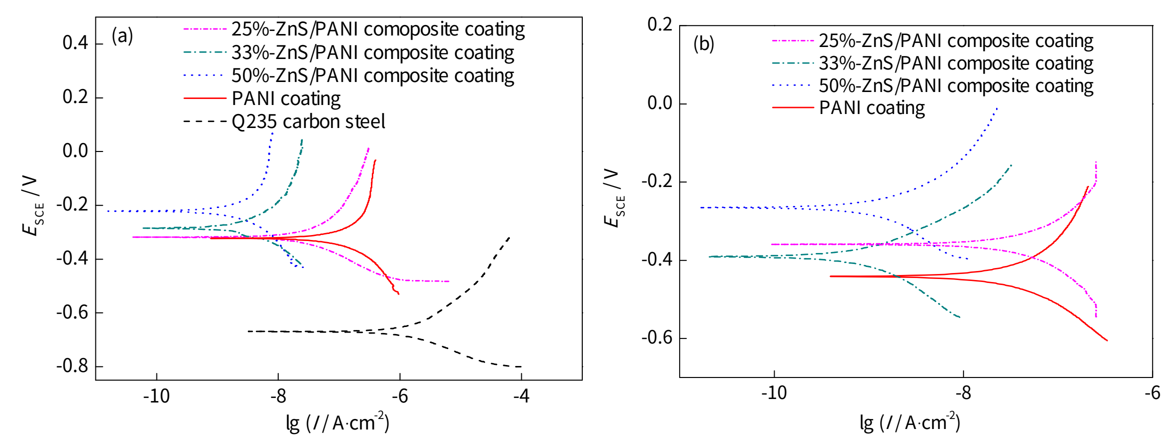
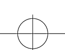


图5 不同样品在3.5%NaCl溶液中浸泡7和30 d后的动电位极化曲线

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of different coatings after immersion in 3.5%NaCl solution for 7 d (a) and 30 d (b)



碳钢在3.5%NaCl溶液中浸泡7 d后的动电位极化曲线。表1为利用直线外推法得到的电极腐蚀电位(E_{corr})和腐蚀电流密度(I_{corr})。对于涂层的保护效率η,可以通过腐蚀电流密度来计算,腐蚀电流密度越小,保护效率越高[16]。

$$\eta = \frac{I^0_{corr} - I_{corr}}{I^0_{corr}} \times 100\% \tag{1}$$

式中,I^0_{corr}和I_{corr}分别表示未添加和加入涂层后的腐蚀电流密度。

由图5a和表1可见,浸泡7 d后,涂覆不同涂层的电极表现出相似的阳极和阴极极化行为。相对于Q235碳钢,PANI涂层腐蚀电位正移,腐蚀电流密度有所下降。经纳米ZnS改性PANI复合涂层的3个样品与Q235碳钢相比,对应的腐蚀电流密度显著降低,自然腐蚀电位正移的数值更多,且3个样品在常温3.5%NaCl溶液中浸泡7 d的腐蚀保护效率均在99%以上,表明纳米ZnS改性PANI复合涂层可为碳钢基底材料提供更好的保护作用。其中,50%-ZnS/PANI复合涂层的腐蚀电位相较Q235碳钢正移483 mV,腐蚀电流密度降低近3个数量级,其保护率高达99.9%。

无涂层的Q235碳钢随着浸泡时间增加,表面腐蚀加剧,浸泡7 d后表面损坏严重,已不适合后续电化学测试。涂覆不同涂层的碳钢在3.5%NaCl溶液中浸泡30 d的动电位极化曲线如图5b所示。与PANI涂层相比,浸泡30 d后,纳米ZnS改性PANI复合涂层的3个样品的腐蚀电流密度均降低,腐蚀电位明显正移,其中50%-ZnS/PANI复合涂层的腐蚀电位正移172 mV,腐蚀电流密度由4.05×10^{-8} A·cm^{-2}降低至4.57×10^{-9} A·cm^{-2}。

图6为涂覆4种不同涂层的Q235碳钢在3.5% NaCl溶液中浸泡30 d后的开路电位(OCP)随时间变化曲线。从图中可看出,浸泡初期PANI涂层的开路电位为−0.309 V,纳米ZnS改性PANI复合涂层对应的OCP比PANI涂层的略低。随着浸泡时间的推移,4个样品的开路电位均呈下降趋势,意味着浸泡初期的活化溶解,随后对应的开路电位均缓慢地正移,发生钝化。在3.5%NaCl溶液中浸泡30 d后,PANI涂层的开路电位最终降至−0.46 V,而纳米ZnS改性PANI复合涂层开路电位均高于−0.38 V。比较发现,50%-ZnS/PANI复合涂层样品的开路电位数值最正,稳定在−0.275 V。一般来说,腐蚀电位越正,涂层的热力学阻挡作用越强。测试结果表明,纳米ZnS改性PANI复合涂层与PANI涂层相比,热力学阻挡作用增强,且50%-ZnS/PANI复合涂层在3.5%

表1 不同样品在3.5%NaCl溶液中浸泡7 d后的电化学参数及相应的保护效率

Table 1 Corresponding electrochemical parameters and protection efficiency of different coatings after immersion in 3.5%NaCl solution for 7 d

Sample	E_{corr} / V	I_{corr} / A·cm^{-2}	η
Q235 Carbon steel	−0.704	6.91×10^{-6}	---
PANI coating	−0.321	1.89×10^{-7}	97.3%
50%-ZnS/PANI composite coating	−0.221	4.23×10^{-9}	99.9%
33%-ZnS/PANI composite coating	−0.287	8.12×10^{-9}	99.8%
25%-ZnS/PANI composite coating	−0.326	6.91×10^{-8}	99.0%

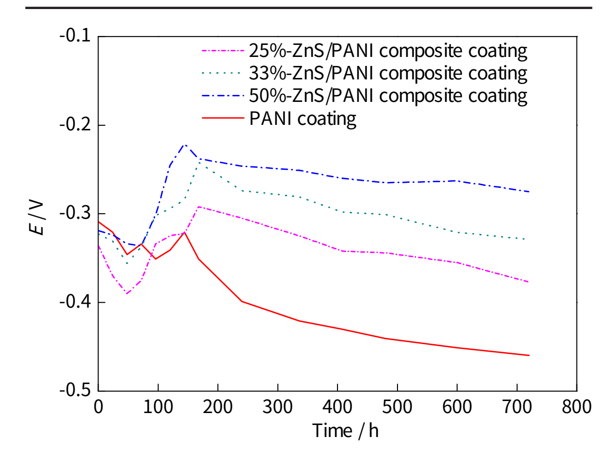


图6 不同涂层在3.5%NaCl溶液中的开路电位随浸泡时间的变化

Fig.6 OCP variations of coated Q235 carbon steel in 3.5% NaCl solution

NaCl溶液中对Q235碳钢有最佳的屏蔽作用。

为进一步探讨涂层的电化学行为及对涂层的性能进行定量的评价,对涂覆4种不同涂层的碳钢片在3.5%NaCl溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗进行了测试,Nyquist图见图7,其中Z_{Re}为阻抗Z的实部(电阻),Z_{Im}为阻抗Z的虚部(电抗)。对比不同涂层的Nyquist图可知,4种不同涂层的容抗弧均呈半圆状,随着浸泡时间的延长,4种不同涂层的容抗弧均有所减少。其中PANI涂层的容抗弧在最初,15 d和30 d半径均最小,而经纳米ZnS改性PANI复合涂层的容抗弧显著增大,其中50%-ZnS/PANI复合涂层在最初,15 d和30 d一直具有最大的容抗弧半径。

图8a为Q235碳钢的Bode图,图8b为涂覆50%-ZnS/PANI复合涂层的碳钢片在不同浸泡时间下的Bode图。

可以看出,在浸泡初期,Q235碳钢的阻抗模值

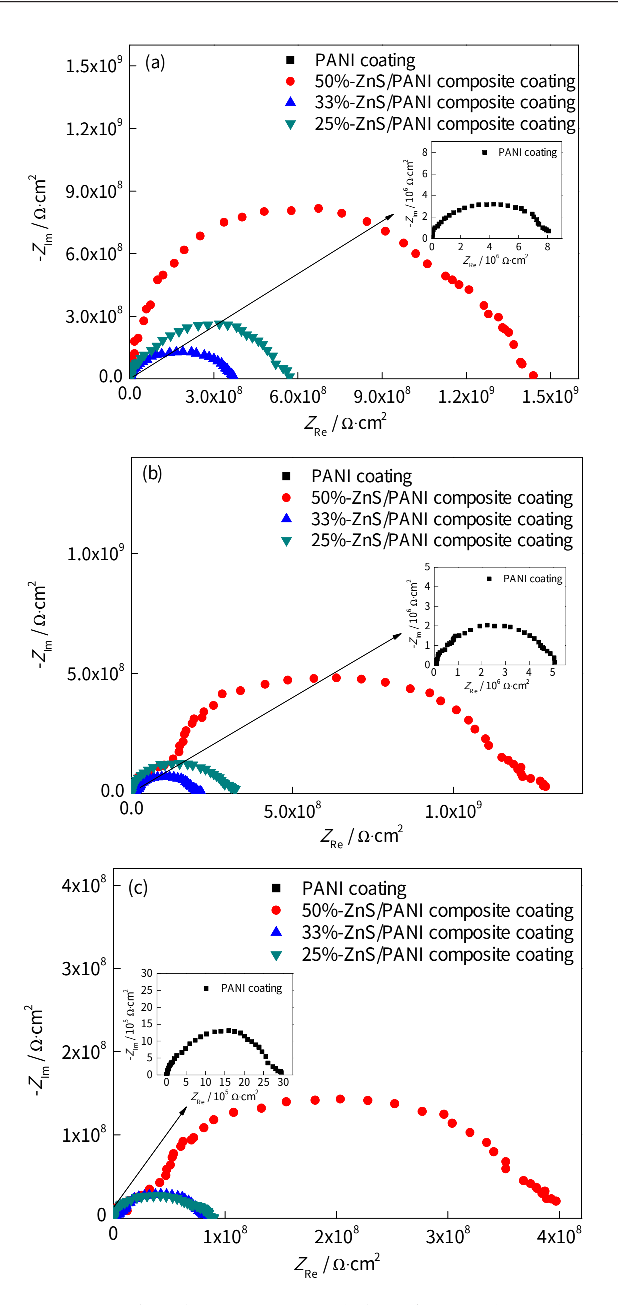


图7 不同涂层在3.5%NaCl溶液中浸泡不同时间后的Nyquist图

Fig.7 Nquist plots of impedance spectra of coated Q235 steel immersed in 3.5%NaCl solution for 0 d (a), 15 d (b) and 30 d (c)

较小，50%-ZnS/PANI复合涂层的阻抗模值比其高出6个数量级。随着浸泡时间延长，50%-ZnS/PANI复合涂层的阻抗模值有所下降，并且Bode图在低频区出现了平台，表明此时涂层已经出现两个时间常数，说明电解质溶液已经通过涂层的微孔及缺陷到达碳钢的表面。浸泡30 d后，50%-ZnS/PANI复合涂层阻抗模值波动较小，保持在10^8 Ω·cm²以上。一般来说，当涂层的阻抗值高于10^8 Ω·cm²时，涂层对基体有较好的防护性能；当阻抗值低于10^6 Ω·cm²时，涂层已经失去了保护能力[17,18]。因此，浸泡30 d后，

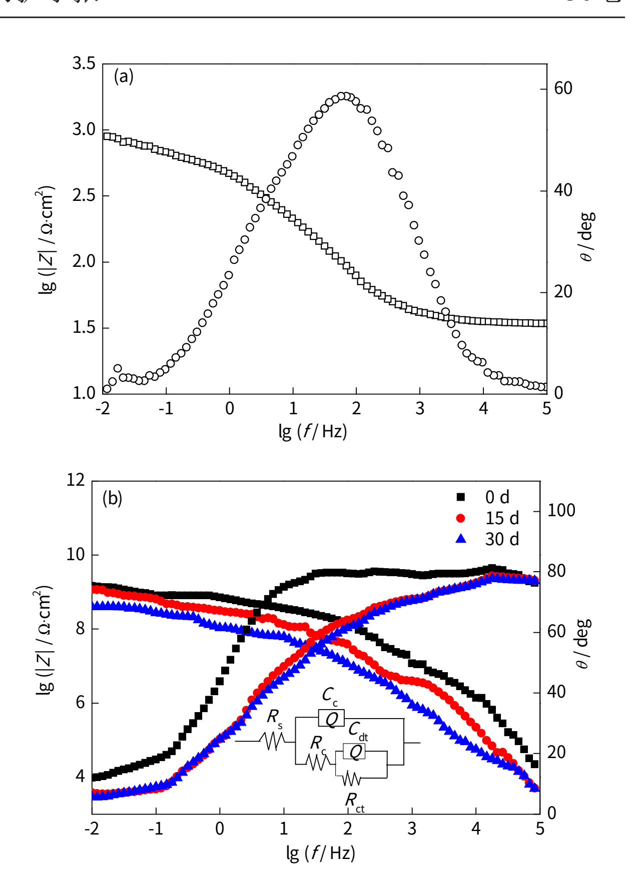


图8 Q235碳钢的Bode图和50%-ZnS/PANI复合涂层在不同浸泡时间下的Bode图

Fig.8 Bode plots of impedance spectra of Q235 carbon steel and 50%-ZnS/PANI composite coating immersed in 3.5%NaCl solution for different time

50%-ZnS/PANI复合涂层对碳钢仍有较好的防护作用。为更进一步了解涂层电化学阻抗参数随浸泡时间的变化，根据涂层阻抗谱特征和涂层结构特点[19]，应用ZSimpWin软件，采用图8b插图中的等效电路图对涂层的阻抗谱进行解析，R_s为参比电极和工作电极间的溶液电阻，C_c为不同涂层的电容，R_c为涂层电阻，C_{dl}为界面双电层电容，R_{ct}为界面反应的电荷转移电阻。在3.5%NaCl溶液中浸泡30 d后各样品的阻抗谱拟合参数如表2所示。

图9为涂覆4种不同涂层的Q235碳钢的R_c和C_c随浸泡时间的变化曲线。由图9a可见，在浸泡初期，涂覆PANI涂层的碳钢片的涂层电阻最低，为8.07×10^6 Ω·cm²；涂覆纳米ZnS改性PANI复合涂层的涂层电阻明显高于PANI涂层，超出2个数量级以上，其中50%-ZnS/PANI复合涂层达到1.432×10^9 Ω·cm²。随着浸泡时间的延长，涂覆4种不同涂层的碳钢片的涂层电阻均随浸泡时间的延长而降低，这是由于最初涂覆4种不同涂层的碳钢片具有较低的屏障作用，腐蚀性离子能够通过涂层微孔进行扩散，到达碳钢表面[20]。30 d之后，涂覆纳米ZnS改性PANI复合

表2 涂覆不同涂层的Q235碳钢电极在3.5%NaCl溶液中浸泡30 d后的阻抗拟合参数

Table 2 Fitting parameters of impedances of Q235 carbon steel electrode with different coatings after immersion in 3.5%NaCl solution for 30 d

Coating	R_c / Ω·cm^2	C_c / F·cm^{-2}	R_{ct} / Ω·cm^2	C_{dl} / F·cm^{-2}
PANI	2.89×10^6	7.23×10^{-8}	2.93×10^6	9.54×10^{-5}
50%-ZnS/PANI composite	3.97×10^8	1.05×10^{-10}	4.79×10^8	2.93×10^{-7}
33%-ZnS/PANI composite	8.82×10^7	2.63×10^{-9}	8.87×10^7	4.57×10^{-6}
25%-ZnS/PANI composite	9.13×10^7	4.43×10^{-9}	9.36×10^7	5.29×10^{-6}

Note: R_c: coating resistance; C_c: coating capacitance; R_{ct}: charge transfer resistance; C_c: electric double layer capacitor

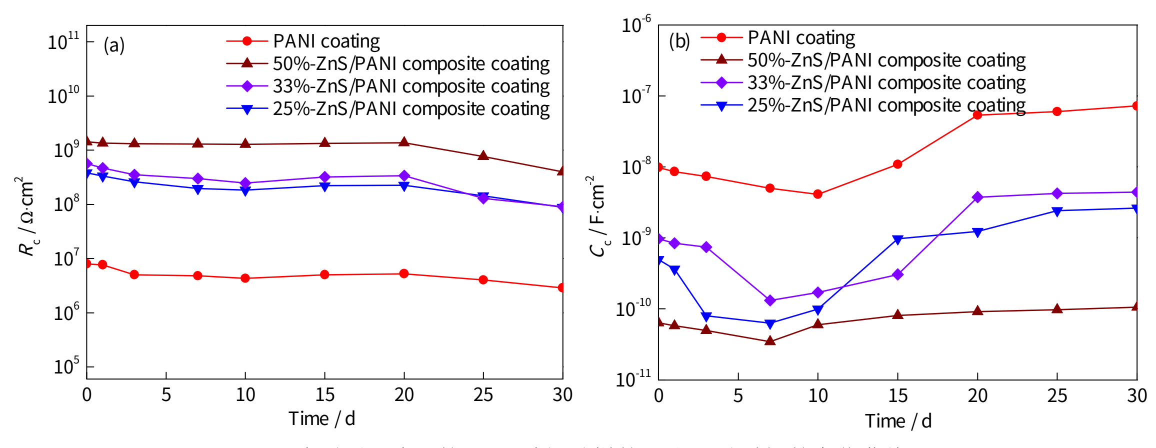


图9 涂覆不同涂层的Q235碳钢试样的R_c和C_c随时间的变化曲线

Fig.9 Evolutions of coating resistance (a) and coating capacitance (b) of Q235 carbon steel with different coatings

涂层的碳钢片电阻下降的波动值较小,始终保持在较高的数值,其中50%-ZnS/PANI复合涂层的涂层电阻为3.972×10^8 Ω·cm^2。由此可见,纳米ZnS改性PANI复合涂层有较好的屏蔽作用,能有效减小腐蚀性离子扩散对金属基底的破坏,表明纳米ZnS的加入能够显著提高PANI的耐蚀性能。其中50%-ZnS/PANI复合涂层对碳钢的保护作用最佳。

图9b为涂覆4种不同涂层的碳钢片的C_c随浸泡时间的变化曲线。涂覆4种不同涂层的碳钢片的C_c表现出相似的变化趋势。浸泡10 d,C_c值均略微下降,可能是由腐蚀产物阻塞涂层微孔,进一步阻碍腐蚀性离子和水分子的运动所引起。随着浸泡时间的延长,C_c值逐渐增大,表明电解质的扩散和腐蚀性离子的作用加快。浸泡30 d后,涂覆PANI涂层的电容值最大,达到7.23×10^{-8} F·cm^{-2};而涂覆纳米ZnS改性PANI复合涂层的碳钢片C_c值较小,表明纳米ZnS的加入能有效提高复合涂层阻挡水分子和离子扩散的能力。其中50%-ZnS/PANI复合涂层C_c值仅为1.05×10^{-10} F·cm^{-2},能为碳钢提供良好的保护作用,这与涂层电阻测试结果一致。

4 结论

(1) 采用简单水热法合成的纳米ZnS颗粒大小均匀,分散性较好。

(2) 纳米ZnS改性PANI复合涂层与PANI涂层相比,能为Q235碳钢提供更好的保护。当ZnS和PANI的质量比为1∶1时,复合涂层防腐性能最优。在3.5%NaCl溶液中浸泡7 d后,复合涂层的保护效率达到99.9%。

(3) 在3.5%NaCl溶液中浸泡30 d后,ZnS/PANI复合涂层的表面仍为致密的保护膜,能对碳钢基底提供较好的保护。相比于PANI涂层,复合涂层对应的自然腐蚀电位正移172 mV,腐蚀电流密度由4.05×10^{-8} A·cm^{-2}降低至4.57×10^{-9} A·cm^{-2}。纳米ZnS的加入有利于PANI的均匀分散,能够发挥两者的协同作用,增强复合涂层对碳钢基底的粘附力,可有效提高复合涂层的物理屏蔽作用,从而提高复合涂层的耐蚀性能。

参考文献

[1] Gomez H, Ram MK, Alvi F, et al. Novel synthesis, characterization, and corrosion inhibition properties of nanodiamond- polyaniline films [J]. J. Phys. Chem., 2010, 114(44)C: 18797

[2] Abaci S, Nessark B. Characterization and corrosion protection properties of composite material (PANI+TiO_2) coatings on A304 stainless steel [J]. J. Coat. Technol. Res., 2015, 12(1): 107

[3] Akbarinezhad E. Synthesis of conductive polyaniline-graphite nano-

composite in supercritical CO_2 and its application in zinc-rich epoxy primer [J]. J. Supercrit. Fluid., 2014, 94: 8

[4] Piromruen P, Kongparakul S, Prasassarakich P. Synthesis of polyaniline/montmorillonite nanocomposites with an enhanced anticorrosive performance [J]. Prog. Org. Coat., 2014, 77(3): 691

[5] Navarchian A H, Joulazadeh M, Karimi F. Investigation of corrosion protection performance of epoxy coatings modified by polyaniline/clay nanocomposites on steel surfaces [J]. Prog. Org. Coat., 2014, 77(2): 347

[6] Armelin E, Marti M, Liesa F, et al. Partial replacement of metallic zinc dust in heavy duty protective coatings by conducting polymer [J]. Prog. Org. Coat., 2010, 69(1): 26

[7] Sathiyanarayanan S, Azim S S, Venkatachari G. Corrosion protection mechanism of polyaniline blended organic coating on steel [J]. Prog. Org. Coat., 2009, 65(1): 152

[8] Mostafaei A, Nasirpouri F. Epoxy/polyaniline-ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: Synthesis, characterization andcorrosion protection performance of conducting paints [J]. Prog. Org. Coat., 2014, 77(1): 146

[9] Shit A, Chatterjee S, Nandi A K. Dye-sensitized solar cell from polyaniline-ZnS nanotubes and its characterization through impedance spectroscopy [J]. Phys. Chem., 2014, 16(37): 20079

[10] Yang S X, Gong J, Li J B, et al. UV light controllable depletion zone of metal sulfide polyaniline p-n junction and its application in a photoresponsive sensor [J]. Chin. J. Lumin., 2013, 34(11): 1413
(杨圣雪, 龚剑, 李京波等. 紫外光控制的金属硫化物/PANIp-n结及其在光敏传感器中的应用 [J]. 发光学报, 2013, 34(11): 1413)

[11] Sathiyanarayanan S, Azim S S, Venkatachari G. A new corrosion-protection coating with polyaniline-TiO_2 composite for steel [J]. Electrochim. Acta, 2007, 52(5): 2068

[12] Mostafaei A, Zolriasatein A. Synthesis and characterization of conductingpolyaniline nanocomposites containing ZnO nanorods [J]. Nat. Sci. Mater. Int., 2012, 22: 273

[13] Wang J, Torardi C C, Duch M W. Polyaniline-related ion-barrier anticorrosion coatings I. Ionic permeability of polyaniline, cationic, and bipolar films [J]. Synth. Met., 2007, 157: 851

[14] Fu P, Li H, Sun J, et al. Corrosive inhibition behavior of well-dispersible aniline/p-phenylenediamine copolymers [J]. Prog. Org. Coat., 2013, 76: 589

[15] Sathiyanarayanan S, Karpakam V, Kamaraj K, et al. Sulphonate doped polyaniline containing coatings for corrosion protection of iron [J]. Surf. Coat. Technol., 2010, 204: 1426

[16] Cao C N. Principles of Electrochemistry of Corrosion [M]. 2nd Ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 22
(曹楚南. 腐蚀电化学原理 [M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2004: 22)

[17] Gray L G S, Appleman B R. EIS electrochemical impedance spectroscopy-a tool to predict remaining coating life [J]. J. Prot. Coat. Linings, 2003, 20: 66

[18] Loveday D, Peterson P, Rodgers B. Evaluation of organic coatings with electrochemical impedance spectroscopy [J]. JCT Coat. Tech., 2005, 2: 22

[19] Zhang J Q, Cao C N. Study and evaluation on organic coatings by electrochemical impedance spectroscopy [J]. Corros. Prot., 1998, 19(3): 99
(张鉴清, 曹楚南. 电化学阻抗谱方法研究评价有机涂层 [J]. 腐蚀与防护, 1998, 19(3): 99)

[20] Arefinia R, Shojaei A, Shariatpanahi H, et al. Anticorrosion properties of smart coating based on polyaniline nanoparticles/epoxy-ester system [J]. Prog. Org. Coat., 2012, 75(4): 502

